

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-131513

(P2000-131513A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

G 0 2 B 5/08

C 0 2 B 5/08

F 2 H 0 4 2

B 6 0 R 1/04

B 6 0 R 1/04

A 4 G 0 5 9

// C 0 3 C 17/36

C 0 3 C 17/36

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-307181

(22)出願日

平成10年10月28日(1998.10.28)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 太田 和秀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 2H042 DA01 DA06 DA10 DA11 DA12

DA18 DB07 DB11 DC01 DC02

4G059 AA11 AC05 AC21 AC22 EA01

EA02 EA04 EA05 EB03 EB04

EB09 GA01 GA02 GA04 GA12

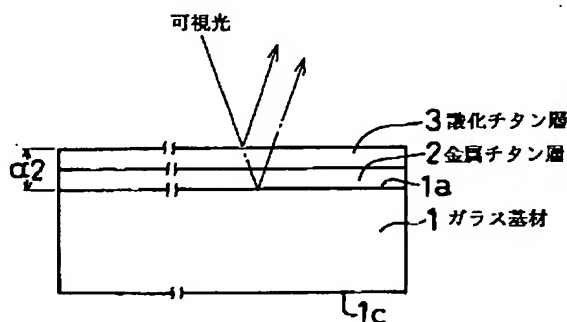
GA14

(54)【発明の名称】 表面鏡

(57)【要約】

【課題】二重映りの不具合を改善しつつ、防曇性を高めるのに有利であり、且つ、光反射層の傷付き防止に有利な表面鏡を提供するにある。

【解決手段】光が入射される側に平滑面をもつ基材1と、基材1の平滑面に積層された光反射層と、光反射層の表出面側に設けられた光触媒層とで構成されている。光反射層は金属チタン層等の金属層2で形成されている。光触媒層は、光反射層となる金属チタン層2等の金属層を陽極酸化して形成された光触媒性及び透明性をもつ酸化チタン層3 (TiO<sub>2</sub>)等の金属酸化物層で形成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光が入射される側に平滑面をもつ基材と、前記基材の平滑面に積層された光反射層と、前記光反射層の表出面側に設けられた光触媒層とで構成された表面鏡において、

前記光反射層は金属層で形成され、

前記光触媒層は、前記光反射層となる金属層を陽極酸化して形成された透明性及び光触媒性をもつ金属酸化物層で形成されていることを特徴とする表面鏡。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基材のうち光が入射される側に光反射層を設けた表面鏡に関し、特に光反射層を金属層で形成した表面鏡に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、図8に示すように、ガラス基材100のうち光が入射する側の表面100aに酸化チタン層101を蒸着で成膜し、その後、300～500℃の温度領域で大気加熱を行うことにより酸化チタンの結晶化を進め、その後、ガラス基材100の裏面100cに金属アルミまたは金属クロムを成膜することにより光反射層102を積層し、その後、光反射層102を保護膜104で被覆した鏡が提供されている。酸化チタン層101は、光触媒機能をもつため、セルフクリーニング性、防汚性、防曇性、親水性が良好である。

【0003】 光が入射する側を表面とし、その反対を裏面とすると、図8に示す鏡は、光反射層102がガラス基材100の裏面100cに存在する裏面鏡の方式が採用されている。換言すれば、ガラス基材100のうち光が入射する側の表面100aではなく、ガラス基材100の裏面100c側に光反射層102が形成されている。その理由は、鏡を損傷させる損傷外力は、通常、鏡の表面側から鏡に付加されるため、光を反射する機能をもつ光反射層102の損傷を避けるためである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように裏面鏡の方式が採用されていると、前述したように、ガラス基材100のうち光が入射する側の表面100aではなく、ガラス基材100の裏面100c側に光反射層102が形成されている。そのため、図8に示すように、光反射層102の反射面102aと、表面鏡の最外表層である酸化チタン層101の表面101aとの間の距離 $\alpha$ 1が大きく、表面鏡の二重映りが大きくなるおそれがある。

【0005】 ガラス基材100のうち光が入射される側である表面100aに光反射層を積層する表面鏡の方式を採用することも考えられるが、この場合には、鏡の本質的機能を発揮する光反射層が傷付き易くなる。本発明は上記した実情に鑑みなされたものであり、光反射層として金属チタン層など金属層を採用することにより、二

重映りの不具合を改善しつつ、防曇性を高めるのに有利であり、且つ、光反射層の傷付き防止に有利な表面鏡を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ガラス基材等の基材のうち、光が入射される側である表面に光反射層を積層する方式をもつ表面鏡について鋭意開発を進めた。そして本発明者は、光触媒物質は酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの金属酸化物が代表的なものであること、光を反射する機能をもつ光反射層を金属チタン層等の金属層で形成し、その光反射層を構成する金属層自体を陽極酸化処理すれば、密着力のある光触媒層となる透明な酸化チタン層などの金属酸化物層を容易に形成できることを着想し、本発明を完成した。

【0007】 即ち、本発明に係る表面鏡は、光が入射される側に平滑面をもつ基材と、基材の平滑面に積層された光反射層と、光反射層の表出面側に設けられた光触媒層とで構成され、光反射層は金属層で形成され、光触媒層は、光反射層となる金属層を陽極酸化して形成された透明性及び光触媒性をもつ金属酸化物層で形成されていることを特徴とするものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に係る基材は、光が入射する側に平滑面をもつものである。平滑面とは表面粗さが極めて小さい面である。平滑面は平坦面でも曲面でも良い。基材は通常、シリカ(SiO<sub>2</sub>)成分を含むガラスで形成できるが、場合によっては樹脂でも良いし、ステンレス鋼などの金属でも良い。

【0009】 光反射層は、基材の平滑面に積層された金属層で形成されている。光反射層は、光触媒機能を発揮し得る金属酸化物となる金属(チタン、スズ、亜鉛、ビスマス、タングステンなど)を物理的成膜手段(蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなど)やメッキ手段(無電解メッキまたは電気メッキ)で成膜することにより、形成できる。

【0010】 酸化チタン層等の金属層は、光反射層の表出面側に設けられており、光反射層を構成する金属チタン層などの金属層を陽極酸化することにより形成されている。本発明に係る金属酸化物層は、光触媒機能をもつとともに、緻密であり透明性をもつものである。透明は半透明も含む。陽極酸化は、電解浴中において金属層を陽極につなぐとともに、相手電極を陰極とし、陽極と陰極との間に電圧を印加して通電することにより行われる。

【0011】 金属酸化物層が酸化チタン層である場合には、陽極酸化により金属チタン層の上に形成した酸化チタン層は、ルチルの結晶をもつ酸化チタンよりも、アナターゼの結晶をもつ酸化チタンが多くなるため、光触媒機能の確保に有利となる。陽極酸化において、印可する電圧と時間とを調整することにより、酸化チタン等の金属酸化物層の厚みはコントロールできる。酸化チタン層

などの金属酸化物層の厚みを調整することで、入射光の波長の違いによって、多数の色を表現できる。

【0012】本発明に係る表面鏡によれば、ガラス基材の厚みは約0.05～10mmにでき、金属チタン層等の金属層の厚みは約100～1000nmにできる。酸化チタン層などの金属酸化物層の厚みは、光励起の主因となる紫外線の波長を考慮して、約100～400nmにできる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1～図3を参照して説明する。全体の断面模式図を図1に示す。基材として機能するガラス基材1は、シリカ成分( $\text{SiO}_2$ )を含むソーダ石灰ガラスで形成されている。ガラス基材1の表面1aは平滑面とされている。ガラス基材1の裏面1cも平滑面とされている。光反射層を構成する金属層としての金属チタン層2(Ti)は、ガラス基材1の表面1a側に物理的成膜法(蒸着またはスパッタリング)により成膜されている。

【0014】光触媒層を構成する金属酸化物層として機能できる酸化チタン層3(チタニア:アナターゼ: $\text{TiO}_2$ )は、ガラス基材1の上の金属チタン層2を直接、陽極酸化処理することにより、金属チタン層2の表面側に形成されている。酸化チタン層3は緻密であり透明性をもち、且つ、光触媒機能をもつ。本実施例においては、ガラス基材1の厚みは約0.05～10mmであり、金属チタン層2の厚みは約100～1000nmであり、酸化チタン層3の厚みは約200～400nmである。

【0015】製造にあたっては、ガラス基材1を用い、洗浄液としてのアセトンでガラス基材1を超音波洗浄する。次に、真空室をもつ真空成膜装置を用い、真空室の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torrに到達した後に、RF逆スパッタリング処理を行い、250℃に加熱して、ガラス基材1の表面1aを清浄な状態とする。その後、ガラス基材1を加熱したまま、真空蒸着によりガラス基材1の表面1aに、厚膜状の金属チタン層2(厚み:600nm)を成膜する。

【0016】次に、金属チタン層2に対して陽極酸化処理を行い、200～400nmの厚みをもつ酸化チタン層3を金属チタン層2の表面側に形成する。陽極酸化処理では、図3に示すように、1重量%のリン酸を含むリン酸水溶液からなる電解液40を収容する浴41と、直流電源44とを用い、金属チタン層2をもつガラス基材1を相手電極43と共に電解液40内に浸漬するとともに、金属チタン層2を陽極とし、相手電極を陰極とする。そして直流電圧(30～20ボルト)のうちの所定の電圧を印加して陽極酸化処理を行った。これによりガラス基材1に積層されている金属チタン層2の表面を陽極酸化し、酸化チタン層3を形成した。陽極酸化で形成された酸化チタン層3の厚みが一定厚み以上となると、

電流がほとんど流れなくなる。

【0017】陽極酸化では、印可する電圧の増加につれて、酸化チタン層3の厚みが厚くなる傾向がある。酸化チタン層3の厚みに応じて、酸化チタン層3の色調は黄金色、茶色、青色、紫色、緑色と、黄緑色、桃色などと変化できる。このような陽極酸化で形成された酸化チタン層3は、X線回折によりアナターゼ型となっていることが確認された。

【0018】また真空蒸着に代えてDCイオンプレーティング法により、ガラス基材1上の金属チタン層2(厚さ:約600nm)を成膜した後に、同様に陽極酸化により金属チタン層2の表面側に酸化チタン層3を形成した。この例についても、陽極酸化で形成された酸化チタン層3は、X線回折によりアナターゼ型となっていることが確認された。

【0019】真空蒸着法、DCイオンプレーティング法ともに、出力は10kV、0.15Aとし、成膜速度は5.0オングストローム/秒とした。金属チタン層2や酸化チタン層3の密着強度を試験した。この試験では、テープを貼りつけた後に引きはがし、はくり部分の面積に基づいて密着強度を評価した。試験は、酸化チタン層3の形成直後に行い、更に1週間が経過するまで毎日1回試験を行った。本実施例では、金属チタン層2や酸化チタン層3の密着強度の評価は良好であった。

【0020】比較例として、ガラス基材の上に実施例と同様に形成した金属チタン層に、ゾルゲル法により酸化チタン層を形成した。ゾルゲル法では、金属アルコキシドとしてチタンテトラブトキシドを用い、これとシクロヘキサンとを混合した溶液を作製し、金属チタン層をもつガラス基材を溶液内にディッピングして皮膜を形成した。その後、放置してゲル状層を形成し、これを500℃に加熱して形成した。

【0021】この比較例に係る試験片についても、同様に試験を行った。比較例では、酸化チタン層を形成した直後に剥離が認められ、評価は良好ではなかった。本実施例に係る試験片について、深さ方向における酸素、チタン、Siの各元素の濃度変化をオージェ分析装置により調べた。その結果を図2に示す。図2の横軸は深さを示し、縦軸はオージェ強度を示す。

① 表面側から0～約200nmの深さ領域では、 $\text{TiO}_2$ (アナターゼ)が認められた。

② 約200～約400nmの深さ領域は、 $\text{TiO}_2$ (酸化チタン層3)からTi(金属チタン層2)に移行する領域である。この領域では $\text{TiO}_x$ ( $x=1\sim2$ )の組成である。

③ 約400～約550nmの深さ領域では、酸素はほとんど認められず、Ti(金属チタン層2)となっている。

④ 約550～約800nmの深さ領域では、Ti、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ が認められ、更に、単体のSiも認めら

れた。

⑨ 約800nmから1000nmを超える領域では、ガラス基材1の主要成分であるSiと酸素が認められ、SiO<sub>2</sub>の組成となる。

【0022】図2に示すように、TiO<sub>2</sub>とTiとの間においては、濃度が連続的に変化する傾斜組成部分が認められた。TiとSiO<sub>2</sub>との間においても、組成が連続的に変化する傾斜組成部分が認められた。上記した傾斜組成部分が金属チタン層2の密着強度や酸化チタン層3の密着強度を高くする要因であると推察される。更にTiとSiO<sub>2</sub>との間においては単体のSiが存在していた。単体のSiが存在する理由は、金属チタンの酸化力が強いいため、金属チタン層2のTiがガラス基材1のSiO<sub>2</sub>からOを奪って酸化し、TiO<sub>x</sub>を形成したため、単体のSiが存在するものと推察される。

【0023】以上説明したように本実施例によれば、ガラス基材1のうち光が入射する側の表面1aには、光反射層となる金属チタン層2が形成されているため、表面鏡の最外表層と光反射層との距離α2（図1参照）が小さくなり、鏡の二重映りの不具合を改善するのに有利である。本実施例によれば、光反射層を構成する金属チタン層2の表面側には、これを陽極酸化した光触媒機能をもつ透明な酸化チタン層3が形成されている。そのため、表面鏡面におけるセルフクリーニング性、防汚性、防曇性、親水性が確保される。

【0024】本実施例によれば、上記したように表面鏡の表面における親水性が得られるため、表面鏡における防曇性を高め得る。更に親水性により、表面鏡の表面において付着した水滴の流下性が向上するため、水滴の水結を防止するにも有利である。更に、表面鏡における易洗性、易乾性等も期待できる。更に本実施例によれば、金属チタン層2は、硬い酸化チタン層3で保護されているため、表面鏡の本質的機能を奏する光反射層を構成する金属チタン層2の傷付きを防止するのに有利である。

【0025】本実施例では、金属チタン層2を物理的成膜法により成膜した後に陽極酸化により酸化チタン層3を形成するプロセスを採用する。このプロセスは比較的低温で行われるため、ガラス基材1の変形を抑え得る。よってガラス基材1を樹脂基材に代えることも期待できる。本実施例によれば、金属チタン層2を成膜した後に金属チタン層2を直接に陽極酸化処理することにより、金属チタン層2と一体化した酸化チタン層3を形成する。そのため、金属チタン層2と酸化チタン層3との一体性が向上する。即ち、光反射層と光触媒層との一体性が向上する。

【0026】更に本実施例によれば、陽極酸化の条件（電圧など）を調整すれば、酸化チタン層3の厚みを調整できる。故に、酸化チタン層3の厚みと金属チタン層2の厚みとを調整できる。即ち、表面鏡の用途に応じ、光触媒層の厚みと光反射層の厚みとを調整できる。

更にまた本実施例によれば、陽極酸化の電圧を調整すれば、酸化チタン層3の色調を黄金色、茶色、青色、紫色、緑色、黄緑色、桃色等と変化でき、意匠性を高め得る。

【0027】（他の例）なお上記した本実施例では、陽極酸化処理では、1重量%のリン酸を含むリン水溶液からなる電解液40を用いているが、これに限らず、リン酸と過酸化水素水との混合溶液を電解液として用いることもできる。場合によっては、リン酸、硫酸の混合溶液を電解液として用いることもできる。これに過酸化水素水を添加した溶液に、更に鉄、コバルト、クロム等の金属塩を添加したものを電解液として用いても良い。

【0028】（実施例2）実施例2を図4および図5に示す。実施例2は実施例1と基本的には同様の構成であり、基本的には実施例1と同様の効果を奏する。図3に示すように、この表面鏡6は、表面鏡ホルダ60と、表面鏡ホルダ60に保持された表面鏡本体61とで構成されている。表面鏡本体61は、シリカ成分を含むガラスで形成されたガラス基材1と、ガラス基材1の凸曲面状の平滑面である表面1a側に蒸着により積層された光反射層を構成する金属チタン層2（厚み：例えば100～1000nm）と、金属チタン層2の表面側において陽極酸化で形成された光触媒層を構成する酸化チタン層3（アナターゼ、厚み：例えば100～400nm）とで構成されている。

【0029】図5に示すように、ガラス基材1のうち互いに対向する辺部は、マスキングにより陽極酸化せずに金属チタン層2をそのまま露出させ、これにより2個の金属電極部1xを設けておく。そして図4に示すように、端子手段として機能するクリップ状の電極端子63を各金属電極部1xにそれぞれ取り付け、各電極端子63を絶縁層64（ブチルゴム）で覆って電気絶縁状態で保護する。各電極端子63に通電すれば、金属チタン層2が発熱し、表面鏡表面における防曇性が一層確保される。更に冬季などにおける表面鏡の水結防止性も確保される。

【0030】本実施例においては、光反射層を構成する金属チタン層2がヒータ層として機能できるため、別体のヒータ装置を廃止できる。即ち、本実施例に係る金属チタン層2は、光反射機能とヒータ機能との双方を兼ねるものである。更に本実施例では、光反射層である金属チタン層2がヒータ層として機能できるため、ヒータ層が表面鏡本体61の表層側に近い位置となり、表面鏡表面である酸化チタン層3の表面3aに熱を伝達する熱伝達の効率が良くなる。このように表面鏡6の表面に対してヒータ熱の早期伝達を図り得るため、防曇性、水結防止性に一層有利となる。

【0031】（実施例3）実施例3を図6及び図7に示す。実施例3は実施例1と基本的には同様の構成であり、基本的には同様の効果を奏する。図6に示すよう

に、この表面鏡7は、表面鏡ホルダ70と、表面鏡ホルダ70に保持された表面鏡本体71とで構成されている。表面鏡本体71は、鏡面研磨したステンレス鋼で形成された基材75と、基材77の表面側に電解メッキにより積層された膜状の金属チタン層2（厚み：100～1000nm）と、金属チタン層2の表面側に陽極酸化で形成された酸化チタン層3（厚み：100～400nm）とで構成されている。

【0032】本実施例の表面鏡は、ステンレス鋼、金属チタン、酸化チタンを主材料として形成されているため、耐久性の向上を期待できる。本実施例においても、表面鏡の表面は、光触媒機能を持ち親水性を有する酸化チタン層3で構成されているため、表面鏡の表面に水滴が生成されることを抑えるのに有利となる。

【0033】（付記）上記した記載から次の技術的思想を把握できる。

・光が入射される側に平滑面をもつ基材を用い、金属チタン層を成膜することにより光反射層を基材の平滑面に形成する工程と、光反射層を構成する金属チタン層を陽極酸化して光反射層の表面側に、光触媒機能および透明性をもつ酸化チタン層を形成する工程とを順に実施することを特徴とする表面鏡の製造方法。

【0034】この製造方法によれば、光反射層を構成する金属チタン層を陽極酸化して光反射層の表面側に酸化チタン層を形成するため、光反射層と一体化した光触媒層を形成するのに有利となる。

【0035】

【発明の効果】本発明に係る表面鏡によれば、基材のうち光が入射する側の平滑面には、金属チタンで形成された光反射層が形成されているため、光が入射する側に光反射層が存在する。故に、表面鏡の最外表層と光反射層との距離が小さくなり、表面鏡の二重映りの不具合を改善するのに有利である。

【0036】本発明に係る表面鏡によれば、光反射層の表出面側には、光反射層を構成する金属チタン層等の金属層を陽極酸化した光触媒機能をもつ酸化チタン層等の金属酸化物層が形成されている。そのため、表面鏡の表

面におけるセルフクリーニング性、防汚性、防曇性、親水性が確保される。更に本発明に係る表面鏡によれば、光反射層の表面側には、光反射層を構成する金属チタン層などの金属層を陽極酸化した酸化チタン層等の金属酸化物層が形成されている。そのため、硬い酸化チタン層などの金属酸化物層によって光反射層が覆われて保護されているため、表面鏡の本質的機能を奏する光反射層の傷付きを防止でき、表面鏡の長寿命化に有利となる。

【0037】本発明に係る表面鏡によれば、金属チタン層などの金属層の陽極酸化により酸化チタン層等の金属酸化物層を形成する。そのため低温プロセスで酸化チタン層などの金属酸化物層を形成でき、基材の熱変形などを抑えるのに有利である。更に基材がガラス製であるばかりか、樹脂製である場合にも適用可能となる。本発明に係る表面鏡によれば、金属チタン層などの金属層に通電してこれを発熱層として利用することもできる。よって別体のヒータを搭載することを廃止できる。更にヒータとして利用できる金属チタン層が表面鏡の表層付近に位置するため、表面鏡の表面における防曇性、氷結防止性の向上に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】表面鏡の断面を拡大して模式的に示す断面図である。

【図2】深さ方向における元素の分布を示すグラフである。

【図3】陽極酸化を行う工程を模式的に示す構成図である。

【図4】別の実施例に係る表面鏡の断面図である。

【図5】表面鏡を構成する表面鏡本体の斜視図である。

【図6】更に別の実施例に係る表面鏡の断面図である。

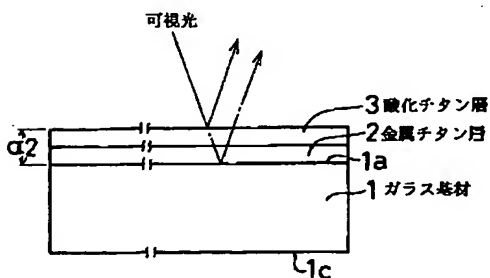
【図7】表面鏡を模式的に示す正面図である。

【図8】従来例に係り、表面鏡の断面を拡大して模式的に示す断面図である。

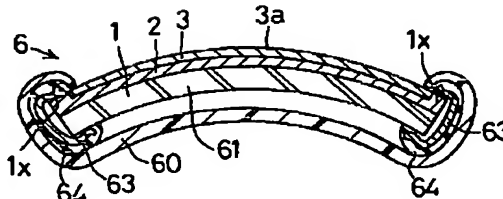
【符号の説明】

図中、1はガラス基材、2は金属チタン層、3は酸化チタン層、6は表面鏡を示す。

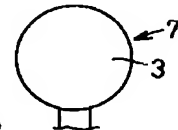
【図1】



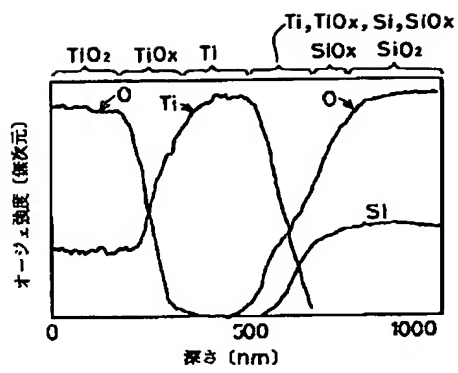
【図4】



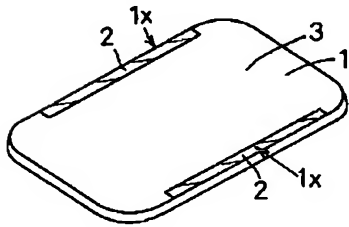
【図7】



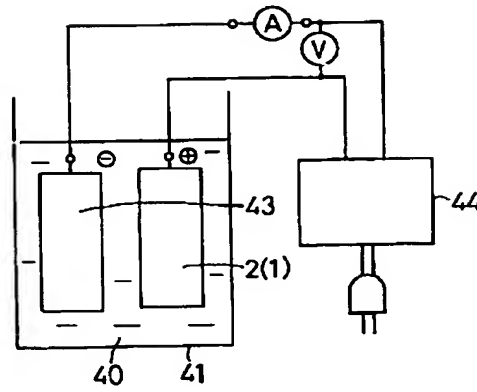
【図2】



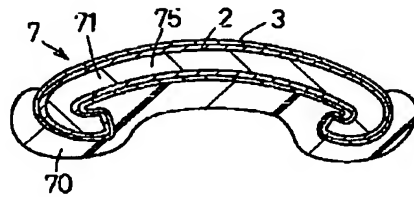
【図5】



【図3】



【図6】



【図8】

